

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月20日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-295768  
Application Number:

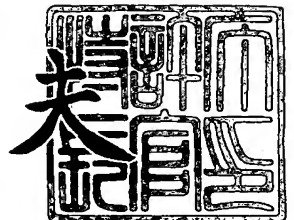
[ST. 10/C]: [JP 2003-295768]

出願人 日本碍子株式会社  
Applicant(s):

2003年12月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P00367  
【提出日】 平成15年 8月20日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C23C 16/455  
C01B 31/02  
C03C 16/27

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市長久区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 齋藤 隆雄

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市長久区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 中村 幸則

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市長久区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 近藤 好正

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横須賀市根岸町 2 丁目 1 3 8 番地  
【氏名】 大竹 尚登

【特許出願人】  
【識別番号】 000004064  
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100097490  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 細田 益稔

【選任した代理人】  
【識別番号】 100097504  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 青木 純雄

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003- 39304  
【出願日】 平成15年 2月18日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 082578  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0103626

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

炭素源を含む原料ガスを含む雰囲気下で 100～1600 Torr の圧力下において前記対向電極間にパルス電圧を印加することにより放電プラズマを生じさせ、基材上に薄膜を生成させるのに際して、前記パルス電圧のパルス継続時間が 10～1000 nsec であることを特徴とする、薄膜の製造方法。

## 【請求項 2】

前記パルス電圧の立ち上がり時間及び／又は立ち下がり時間が 1000 nsec 以下であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

前記薄膜が実質的にダイヤモンド状炭素からなることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか一つの請求項に記載の方法によって得られたことを特徴とする、薄膜。

## 【請求項 5】

実質的にダイヤモンド状炭素からなることを特徴とする、請求項 4 記載の薄膜。

## 【請求項 6】

硬度が 10 GPa 以上であることを特徴とする、請求項 4 または 5 記載の薄膜。

【書類名】明細書

【発明の名称】薄膜の製造方法および薄膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば大気圧近傍の圧力下で、放電プラズマを利用して薄膜を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させることによって、ダイヤモンド状炭素薄膜を生成させる試みが開示されている。この方法では、対向電極の間に原料ガスを供給し、パルス電圧を印加することによって対向電極間に放電プラズマを生成させ、薄膜を成膜している。そして、得られた薄膜について、ラマン分光スペクトル分光分析を行い、ダイヤモンドに帰属するラマンスペクトルのピーク値 ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) の存在を確認したと記載されている (0049)。

【特許文献1】特開平11-12735号公報

【発明の開示】

【0003】

しかし、いわゆるダイヤモンド状炭素 (ダイヤモンドライクカーボン: DLC) は、波数  $1580\text{ cm}^{-1}$  周辺のメインピークと、 $1300\sim1500\text{ cm}^{-1}$  台のショルダーピークとを有するものである。このため、特許文献1において生成した薄膜は、通常のダイヤモンド状炭素の水準には至っておらず、品質の劣るものであると考えられる。

【0004】

本発明の課題は、 $100\text{ Torr}$  以上の比較的高圧の雰囲気下において、炭素源を含む原料ガスを用いて放電プラズマを生成させて薄膜を形成するのに際して、良好な品質の薄膜が得られるようにすることである。

【0005】

本発明は、炭素源を含む原料ガスを含む雰囲気下で  $100\sim1600\text{ Torr}$  の圧力下において対向電極間にパルス電圧を印加することにより放電プラズマを生じさせるのに際して、基材上に薄膜を生成させ、パルス電圧のパルス継続時間が  $10\sim1000\text{ nsec}$  であることを特徴とする、薄膜の製造方法に係るものである。

【0006】

また、本発明は、前記方法によって得られたことを特徴とする薄膜に係るものである。

【0007】

本発明者は、 $100\text{ Torr}$  以上の高圧環境下においてプラズマ CVD プロセスによって成膜するのに際して、パルス電圧のパルス継続時間を  $1000\text{ nsec}$  以下と短くすることによって、膜質が著しく向上することを見だし、本発明に到達した。これによって、例えば基材温度  $20\sim300^\circ\text{C}$  において良質なダイヤモンド状炭素膜を初めて成膜可能となった。

こうした薄膜の強度は、例えば  $10\text{ GPa}$  以上とすることが可能であった。 $10\text{ GPa}$  の硬度は、ダイヤモンド状炭素膜として十分に特性発揮できる硬度である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明においては、対向電極の間の空間にプラズマを発生させる。この際、対向電極のうち一方の電極の上に基材を設置するが、他方の電極の上にも基材を設置することが可能である。対向電極は、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造を例示できる。

【0009】

電極の一方または双方を固体誘電体によって被覆することができる。この固体誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸

化物、チタン酸バリウム等の複合酸化物を例示できる。

【0010】

基材の形状は限定されない。しかし、基材の厚さは0.05～4mmであることが好ましい。対向電極間距離は特に限定されないが、1～50mmであることが好ましい。基材の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイト、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属を例示できる。基材の形状は特に限定されず、板状、フィルム状、様々な立体形状であってよい。

【0011】

本発明においては、パルス電圧を対向電極間に印加し、プラズマを生成させる。この際、パルス電圧の波形は特に限定されず、インパルス型、方形波型（矩形波型）、変調型のいずれであってもよい。直流バイアス電圧を同時に印加することができる。

【0012】

本発明においては、パルス電圧のパルス継続時間を10～1000nsecとする。このパルス継続時間を1000nsec以下とすることによって、薄膜の品質が向上する。この観点からは、パルス継続時間を500nsec以下とすることが好ましく、300nsec以下とすることが一層好ましい。また、このパルス継続時間を10nsec未満とすることは現実的ではない。特許文献1には、パルス電圧のパルス継続時間の好適範囲を1μs～1000μs（更に好ましくは3μsec～200μs）と記載しており、実施例におけるパルス継続時間も20μsecである。この理由として、パルス継続時間が1μs未満であると放電が不安定になり、成膜が困難であるためと記載されている。

【0013】

パルス継続時間とは、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電圧においてパルスが連続する時間をいう。減衰波形のパルスでは、一連の複数のパルスが連続的に減衰していくが、この場合には、初期波から減衰波の終結までの一連の波の継続時間を意味する。例えば、図1（a）に示す波形の場合には、一つのパルスが連続しているので、パルス継続時間はそのパルスの開始から終了までとなる。図1（b）においては、二つのパルスが連続しているので、パルス継続時間は二つの連続パルスの開始から終了までとなる。図1（c）、（d）においては、三個のパルスが連続しているので、パルス継続時間は三個の連続パルスの開始から終了までとなる。

【0014】

パルス電圧の周波数は、1kHz～100kHzであることが好ましい。1kHz未満であると処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生し易くなる。

【0015】

電界の大きさは特に限定されないが、例えば対向電極間の電界強度を1～100kV/cmとすることが好ましい。

【0016】

前述のようなパルス電圧は、急峻パルス発生電源によって印加できる。このような電源としては、磁気圧縮機構を必要としない静電誘導サイリスタ素子を用いた電源、磁気圧縮機構を備えたサイラトロン、ギャップスイッチ、IGBT素子、MOF-FET素子、静電誘導サイリスタ素子を用いた電源を例示できる。

【0017】

本発明における雰囲気圧力は100～1600Torrである。この圧力は、生産性向上という観点からは、600～900Torrが特に好ましい。

【0018】

本発明では、炭素源を含む原料ガスを使用する。炭素源としては、以下を例示できる。  
メタノール、エタノール等のアルコール  
メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカン

エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等のアルケン  
ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン  
アセチレン、メチルアセチレン等のアルキン、  
ベンゼン、トルエン、キシレン、インデン、ナフタレン、フェナントレン等の芳香族炭化水素

シクロプロパン、シクロヘキサン等のシクロアルカン

シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン

【0019】

炭素源に加えて、以下のガスのうち少なくとも一つを併用することができる。

(a) 酸素ガス

(b) 水素ガス

酸素や水素は放電中に原子状となり、ダイヤモンドと同時に生成するグラファイトを除去する効果を有する。

(c) 一酸化炭素、二酸化炭素

(d) 希釈ガス

【0020】

炭素源と二酸化炭素ガスとを使用する場合には、炭素源ガス／二酸化炭素ガスの混合比率を、1／1～1／3（vol比）とすることが好ましい。

【0021】

炭素源の原料ガス雰囲気中に占める濃度は、2～80 vol%が好ましい。

【0022】

酸素ガス又は水素ガスのガス雰囲気中に占める濃度は、70 vol%以下であることが好ましい。

【0023】

希釈ガスとしては、周期律第8族の元素のガス及び窒素ガスが挙げられ、これらの少なくとも1種が使用でき、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノンが挙げられる。希釈ガスの原料ガス雰囲気中に占める濃度は、20～90 vol%が好ましい。

【0024】

更に、放電時のガス雰囲気にジボラン（ $\text{B}_2\text{H}_6$ ）、トリメチルボロン（ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ）、ホスフィン（ $\text{PH}_3$ ）、メチルホスフィン（ $\text{CH}_3\text{PH}_2$ ）等のボロン元素、燐元素を含有するガス及び窒素ガスを加えることもできる。

【0025】

図2は、本発明に利用できる装置を模式的に示す図である。チャンバー1内で成膜を実施する。下部電極5上に基材6が設置されており、基材6と上部電極4とが対向しており、その間の空間に放電プラズマを生じさせる。チャンバー1のガス供給孔2から矢印Aのように原料ガスを供給し、電極間に静電誘導サイリスタ素子を用いた電源3からパルス電圧を印加してプラズマを生じさせる。これによって基材6上に薄膜7を生成させる。使用済のガスは排出孔8から矢印Bのように排出される。下部電極5内には冷媒の流通路9を形成し、流通路9内に矢印C、Dのように冷媒を流通させる。これによって、基材6の温度を所定温度、例えば20～300℃に制御する。

【0026】

原料ガスは、すべて混合した後にチャンバー1内に供給できる。また、原料ガスが複数種類のガスおよび希釈ガスを含む場合には、それぞれ別個の供給孔からチャンバー1内に供給することもできる。

【0027】

本発明によって得られる薄膜の材質は、ダイヤモンド状炭素以外には以下を例示できる。例えば、アモルファスシリコン膜（ $\text{a-Si:H}$ ）や、BCN、BN、CNなどのアモルファス膜があげられる。

【実施例1】

【0028】

図2を参照しつつ説明した装置を使用し、前述のようにしてダイヤモンド状炭素の薄膜を製造した。電源3としては静電誘導サイリスタ素子を用いた電源を用いた。チャンバー1はステンレス製である。下部電極5の直径は50mmである。電極5の表面は誘電体で被覆されている。電極5上にシリコン基板からなる基材6を配置した。基材6の表面から10mm上方に上部電極4を配置した。上部電極4の表面は、直径が10mmである。

#### 【0029】

油回転ポンプを用いて、チャンバー1内の圧力が0.1Torrになるまで排気を行った。次いで、ヘリウムガスを希釈ガス供給孔から、チャンバー1内圧力が約300Torrになるまで供給した。次いで、ガス供給孔2からメタンガス20sccmとヘリウムガス100sccmとの混合気体を導入しながら、上部電極4と下部電極5の間にパルス電圧を印加した。パルス電圧の波高値は-15kVであり、周波数は1000Hzであり、立ち上がり時間は150nsであり、立ち下がり時間は150nsであり、パルス継続時間は300nsである。このパルス電圧を印加して10分間放電を行い、ダイヤモンド状炭素薄膜7を成膜した。

#### 【0030】

得られた膜について、ラマン分光装置（日本分光社製、「NRS-1000」）を使用して、ラマン分光分析を行った。この結果を図3に示す。この結果、波数1350~1450 $\text{cm}^{-1}$ にショルダーピークを確認できるのと共に、1580 $\text{cm}^{-1}$ 周辺にメインピークを確認でき、膜品質が良好であることが判明した。

#### 【実施例2】

#### 【0031】

実施例1と同様にして、ダイヤモンド状炭素の薄膜を形成した。ただし、実施例1において、放電時間を60分間と長くした。得られた薄膜について、実施例1と同様にしてラマン分光分析を行った。この結果を図4に示す。波数1330 $\text{cm}^{-1}$ 付近のDバンド、および1580 $\text{cm}^{-1}$ 付近のGバンドを明確に確認できる上、図3に示すようなDバンド-Gバンド間のショルダーも見られず、膜品質が良好であることが判明した。

#### 【0032】

得られた薄膜の硬度と弾性率とを、「Nano Indenter XP」（MTSシステムズ社製）を用いて測定した。この結果、硬度は20.8GPaと高く、弾性率は185GPaであった。このような高い硬度を有するダイヤモンド状薄膜は、常圧プロセスではこれまで得られていない。また、薄膜の表面粗さRaは0.4nmであり、膜厚は1.6 $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0033】

以上述べたように、本発明によれば、100Torr以上の比較的高圧の雰囲気下において、炭素原子を含む原料ガスを用いて放電プラズマを生成させて薄膜を形成するのに際して、良好な品質の薄膜が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

【図1】(a)、(b)、(c)、(d)は、それぞれ、各波形とパルス連続時間との関係を模式的に示すグラフである。

【図2】本発明の実施に利用できる成膜装置を示す模式図である。

【図3】ダイヤモンド状炭素薄膜のラマンスペクトルである。

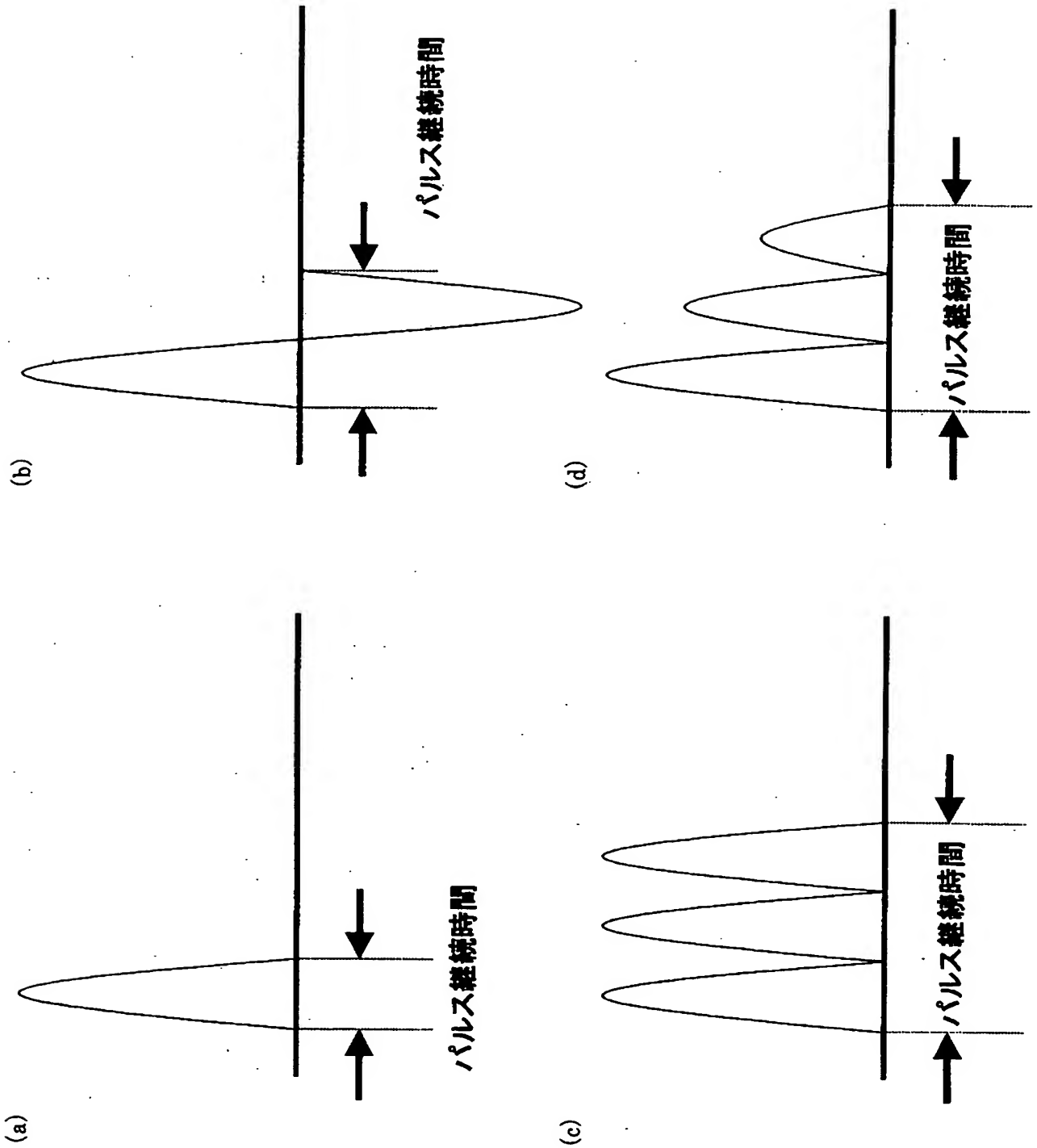
【図4】ダイヤモンド状炭素薄膜のラマンスペクトルである。

#### 【符号の説明】

#### 【0035】

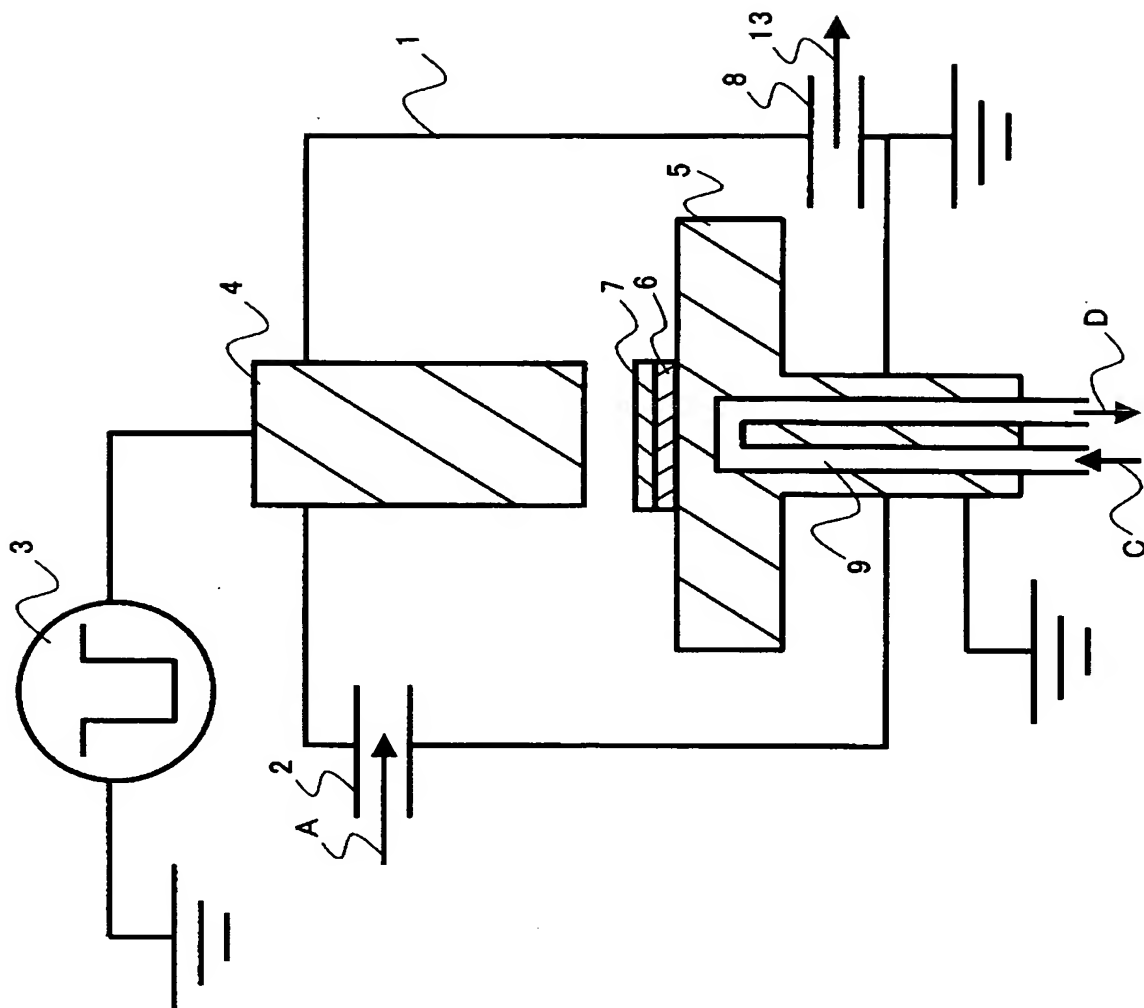
- |   |       |   |       |   |      |   |      |
|---|-------|---|-------|---|------|---|------|
| 1 | チャンバー | 3 | パルス電源 | 4 | 上部電極 | 5 | 下部電極 |
| 6 | 基材    | 7 | 薄膜    |   |      |   |      |

【書類名】 図面  
【図 1】

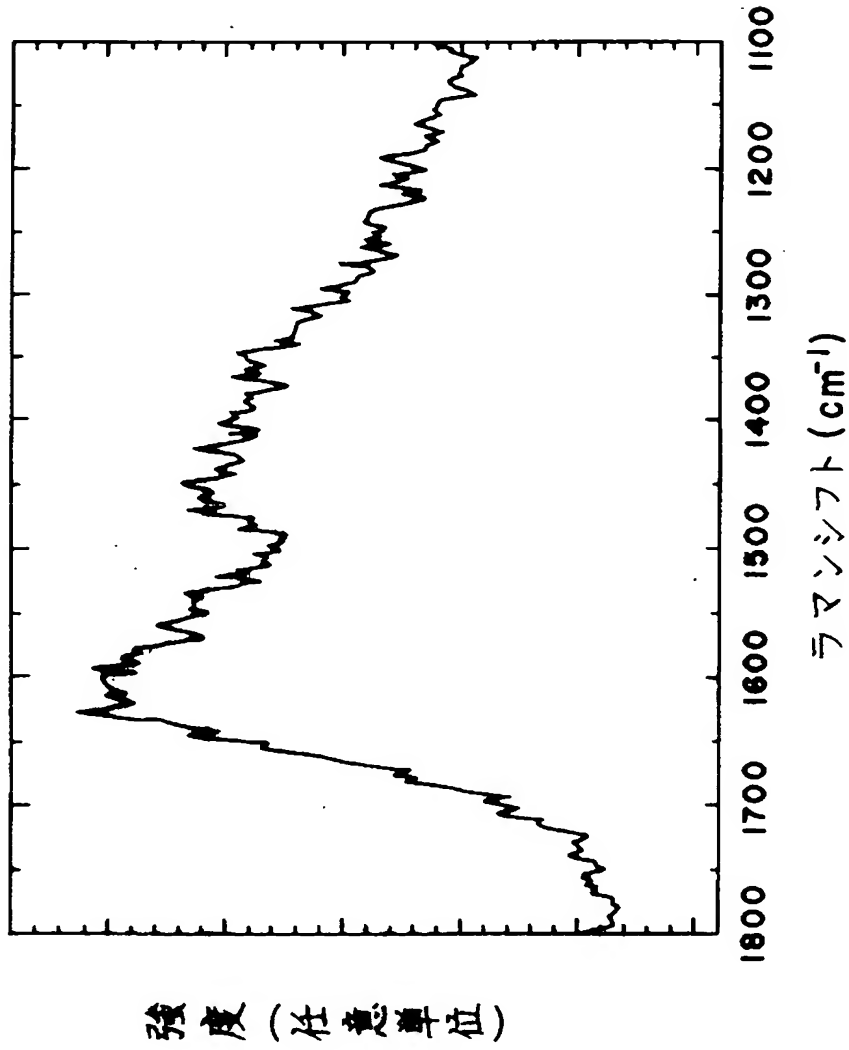




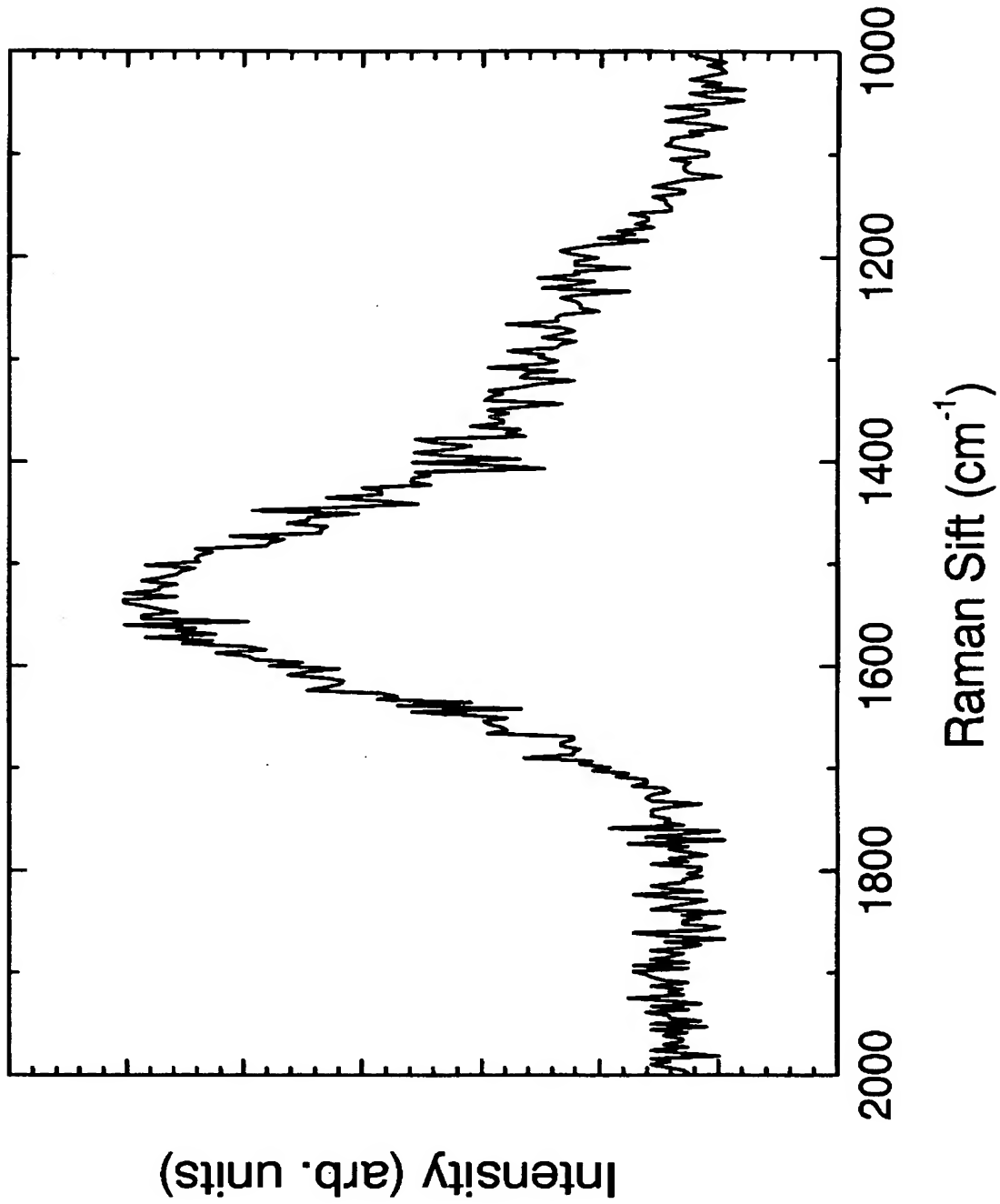
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 100 Torr 以上の比較的高圧の雰囲気下において、炭素原子を含む原料ガスを用いて放電プラズマを生成させて薄膜を形成するのに際して、良好な品質の薄膜が得られるようにする。

【解決手段】 対向電極 4、5 の少なくとも一方の上に基材 6 を設置する。炭素源を含む原料ガス A を含む雰囲気下で、100～1600 Torr の圧力下において対向電極 4、5 間にパルス電圧を印加することにより放電プラズマを生じさせ、基材 6 上に薄膜 7 を生成させる。パルス電圧のパルス継続時間が 10～1000 nsec である。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-295768
受付番号	50301365544
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 8 月 25 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004064
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
【氏名又は名称】	日本碍子株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100097490
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 2-17-22 赤坂ツインタワー本館 11F
【氏名又は名称】	細田 益稔

【選任した代理人】

【識別番号】	100097504
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 2-17-22 赤坂ツインタワー本館 11F
【氏名又は名称】	青木 純雄

特願 2 0 0 3 - 2 9 5 7 6 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 ・ 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社